### PATENT COOPERATION TREATY

### From the INTERNATIONAL BUREAU

### **PCT**

### **NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

To:

**Assistant Commissioner for Patents** United States Patent and Trademark Office **Box PCT** Washington, D.C.20231 **ETATS-UNIS D'AMERIQUE** 

Date of mailing (day/month/year) in its capacity as elected Office 11 August 2000 (11.08.00) Applicant's or agent's file reference International application No. H 3734 PCT PCT/EP99/09114 Priority date (day/month/year) International filing date (day/month/year) 04 December 1998 (04.12.98) 25 November 1999 (25.11.99) Applicant BIGORRA LLOSAS, Joaquin et al.

	BIGONNA LLOSAS, Joaquiii et ai
1.	The designated Office is hereby notified of its election made:
	X in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
	03 July 2000 (03.07.00)
	in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2.	The election X was
	. was not
	made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).
	·
1	
1	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

**Nestor Santesso** 

Telephone No.: (41-22) 338.83.38 Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

### PATENT COOPERATION TREATY

### **PCT**

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

100	PCT
internation	IONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
anslation Internation	(PCT Article 36 and Rule 70)
Applicant's or agent's file reference H 3734 PCT - UW	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of Int Preliminary Examination Report (Form PCT/II
International application No. PCT/EP99/09114	International filing date (day/month/year)  25 November 1999 (25.11.99)  Priority date (day/month/year)  04 December 1998 (04.)
International Patent Classification (IPC) or na	
C07J 51/00	iational classification and it C
·	
Applicant	COGNIS DEUTSCHLAND GMBH
	COGNIS DEU I SCHLAND GMBH
<ol> <li>This international preliminary exam Authority and is transmitted to the ar</li> </ol>	mination report has been prepared by this International Preliminary Examination according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of	5 sheets, including this cover sheet.
•	nied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which
been amended and are the ba	asis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Auth 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
	otal of sheets.
THESE AIMEACS CONSIST OF A CO	otal of sneets.
3. This report contains indications relati	ting to the following items:
I Basis of the report	
II Priority	
III Non-establishment	of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
	vention
IV Lack of unity of inv	
Reasoned statement	nt under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicab nations supporting such statement
Reasoned statement	nations supporting such statement
V Reasoned statement citations and explan	nations supporting such statement
V Reasoned statement citations and explan  VI Certain documents of the Certain defects in t	cited
V Reasoned statement citations and explan  VI Certain documents of the company of	cited the international application
V Reasoned statement citations and explan  VI Certain documents of the company of	cited the international application
V Reasoned statement citations and explan  VI Certain documents of the company of	cited the international application
V Reasoned statement citations and explan  VI Certain documents of the company of the company of the citations and explan  VII Certain defects in the certain observations	cited  the international application  as on the international application  Date of completion of this report

PAGE BLANK (USPTO)

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

### PCT/EP99/09114

I. Basis of the report		
This report has been under Article 14 are re	n drawn on the basis of (Replacemen eferred to in this report as "originally	nt sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
the inte	mational application as originally t	filed.
the desc	cription, pages1-14	, as originally filed,
	pages	, filed with the demand,
	pages	, filed with the letter of,
	pages	, filed with the letter of
the clair	ms, Nos. 1-9	, as originally filed,
_	Nos	, as amended under Article 19,
	Nos	, filed with the demand,
1	Nos	, filed with the letter of,
		, filed with the letter of
the draw	vings, sheets/fig	, as originally filed,
		, filed with the demand,
	sheets/fig	, filed with the letter of,
		, filed with the letter of
2. The amendments hav	ve resulted in the cancellation of:	
the descr	ription, pages	
the claim		
the draw	-	<del></del>
the draw	mgs, sheets/fig	
3. This report has	s been established as if (some of) the	ne amendments had not been made, since they have been considered
to go beyond to	ne disclosure as filed, as indicated	in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
4. Additional observation	ons, if necessary:	
	•	
	•	

THIS PAGE BLANK (USPTU)

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/09114

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-9	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-9	NO NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The following documents form the basis of the examination of the present application:

- D1: EP-A-0 838 155 (BEIERSDORF AG) 29 April 1998
- D2: DE-A-196 43 586 (BEIERSDORF AG) 23 April 1998
- D3: WO-A-98/17241 (MAURER KARL HEINZ; BEHLER ANSGAR (DE); HENKEL KGAA (DE); TESMANN H) 30 April 1998
- D4: DE-A-3 713 492 (OREAL) 29 October 1987
- D5: RAMIREZ, FAUSTO ET AL: "Synthesis of steroid phosphates via monomeric metaphosphate" J.ORG CHEM (1983), 48(9), 1417-20
- D6: CREMLYN, RICHARD J.W.C. ET AL: "Steroid phosphates and related compounds" J.CHEM. SOC. C (1969), (17), 2305-10
- D7: DATABASE WPI Section Ch, Week 197740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B01, AN 1977-71827Y, JP-A-52 102 441 (LION DENTIFRICE CO LTD), 27 August 1977
- D8: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 011, No. 150 (C-422), 15 May 1987 (1987-05-15) & JP-A-61 286 308 (KANEBO LTD), 16 December 1986

The present application describes sterol phosphates which, based on their characteristics as inhibitors, should have deodorizing effects on enzymes having an esterolytic

### THIS PAGE BLANK (USPTU)

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

effect.

1.) The content of Claims 1-9 lacks novelty (PCT Article 33(2)), because the prior art already discloses sterol phosphates, methods for their production, and corresponding cosmetic applications:

D1: page 2, lines 36-58 (cholesterol, dihydrocholesterol, lanosterol, etc.) and page 3, lines 13-15 (sterol phosphates),

D2: page 5, lines 38-68 (cholesterol, stigmasterol, etc.) and page 6, lines 9-11 (esterification products having phosphoric acid),

D4: page 7, Example 2 (cholesterol phosphate),

D8: abstract: cholesterol phosphoric ester.

It is noted that the substances indicated in D1, D2, D4 and D8 are likewise intended for cosmetic application. Further, the following documents contain substances that are regarded as being prejudicial to novelty:

D5: Table 1, Numbers 1-6.

D6: Page 2309,  $1^{st}$  column (cholesteryl dihydrogen phosphate, cholestanyl dihydrogen phosphate),  $2^{nd}$  column (lanosteryl dihydrogen phosphate).

2.) For the following reasons, Claims 1-9 do not involve an inventive step (PCT Article 33(3)):

Sterol phosphates having double bonds in the 5,6 and 8,9 positions (Claim 1) are claimed, as well as sterol phosphates having only one double bond in ring B of the sterol (Claim 2, for example cholesterol or lanosterol). Further, the description (page 2, 3<sup>rd</sup> section) also includes saturated and partially saturated compounds as well as compounds having varied double bond positioning in ring B of the sterol, which, in the opinion of the applicant, would have to be regarded as incorporated in Claim 1 owing to the expression "hardening product" (cf.

# THIS PAGE BLANK (USPTU)

#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/09114

Box VIII).

The description only shows embodiments for some of the sterol phosphates named in Claim 2 (no examples are given for compounds according to Formula (I) from Claim 1). It is not clear whether these compounds (I) solve the problem in question or what advantages they offer. Therefore it is noted that even if these (new) compounds are restricted, inventive step cannot be recognized.

BLANK (USPTO)

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT



International application No. PCT/EP 99/09114

#### VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

-It is noted that the expression "hardening product" (Claim 1), the basis for which is clearly derived from the field of fatty acids, is not a clear or generally recognized term (PCT Article 6). Although the correctness of this term must be doubted a priori in the context of the present steroidal structure, hardening (an increase in the melting point) is made possible by various chemical operations and does not justify regarding Claim 2 as dependent on Claim 1.

-The description contains no embodiments for compounds according to Formula (I) (PCT Articles 5 and 6). The applicant does not show how such steroidal structures having double bonds in the 5,6 and 8,9 positions can be represented.

HIS PAGE BLANK (USPTO)

and

# VERTRAG ÜBER DE INTERNATIONALE ZUSAMEENARBEIT AUF DEM REC'D 0 7 MAR 2001

### **PCT**

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICH

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

	`	•				
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts		eilung über die Übersendung des internationalen				
H 3734 PCT - UW	WEITERES VORGEHEN vorläufiger	n Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)				
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahi	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)				
PCT/EP99/09114	25/11/1999	04/12/1998				
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07J51/00						
Anmelder						
COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ET AL						

Anr	melder					
CC	OGNIS	DEU	TSCHLAND GMBH ET AL			
1.	Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.					
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.						
Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprücht und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dies Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zu						
	Diese	Anla	gen umfassen insgesamt Blätter.			
	·					
3.	Diese	r Beri	cht enthält Angaben zu folgenden Punkten:			
3.	Diese	r Beri				
3.	Diesel I II		cht enthält Angaben zu folgenden Punkten:			
3.	1	🛛	cht enthält Angaben zu folgenden Punkten: Grundlage des Berichts			
3.	I II		cht enthält Angaben zu folgenden Punkten: Grundlage des Berichts Priorität			
3.	   - 		cht enthält Angaben zu folgenden Punkten: Grundlage des Berichts Priorität Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit			
3.	   -    -   V	M	cht enthält Angaben zu folgenden Punkten:  Grundlage des Berichts Priorität  Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung  Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung			
3.	I II IV V		cht enthält Angaben zu folgenden Punkten:  Grundlage des Berichts Priorität  Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung  Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung			

05.00.0004
05.03.2001
Bevollmächtigter Bediensteter
Baston, E
•

## THIS PAGE BLANK (USPTO)

### INTERNATIONALER VORLAUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

I.	Grund	llage	des	Ber	richts
----	-------	-------	-----	-----	--------

••						
1.	Arti nich	Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage ( <i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach</i> Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten:				
	1-14	4	ursprüngliche Fassung			
	Pat	entansprüche, Nr.	<b>:</b>			
	1-9		ursprüngliche Fassung			
2.	die unte	internationale Anmer diesem Punkt nic	ne: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern ihts anderes angegeben ist.			
		Bestandteile stand gereicht; dabei hand	en der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache delt es sich um			
		die Sprache der Ü Regel 23.1(b)).	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nac			
		die Veröffentlichur	ngssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).			
		die Sprache der Ü ist (nach Regel 55	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worder .2 und/oder 55.3).			
3.			nternationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist die e Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:			
		in der internationa	len Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.			
		zusammen mit der	r internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		bei der Behörde n	achträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.			
		bei der Behörde n	achträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
			B das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den alt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.			
			3 die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen entsprechen, wurde vorgelegt.			
4.	Auf	grund der Änderung	gen sind folgende Unterlagen fortgefallen:			
		Beschreibung,	Seiten:			
		Ansprüche,	Nr.:			
	П	Zeichnungen.	Blatt:			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und d r gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ansprüche Ja:

Nein: Ansprüche 1-9

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche 1-9

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ja: Ansprüche

1-9 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

#### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

HIS PAGE BLANK (USPTO)

### Zu Sektion V

Die nachfolgenden Dokumente wurden der Prüfung des vorliegenden Antrags zugrunde gelegt:

- D1: EP-A-0 838 155 (BEIERSDORF AG) 29. April 1998,
- D2: DE 196 43 586 A (BEIERSDORF AG) 23. April 1998,
- D3: WO 98 17241 A (MAURER KARL HEINZ ;BEHLER ANSGAR (DE); HENKEL KGAA (DE); TESMANN H) 30. April 1998,
- D4: DE 37 13 492 A (OREAL) 29. Oktober 1987,
- D5: RAMIREZ, FAUSTO ET AL: 'Synthesis of steroid phosphates via monomeric metaphosphate' J. ORG. CHEM. (1983), 48(9), 1417-20,
- D6: CREMLYN, RICHARD J. W. C. ET AL: 'Steroid phosphates and related compounds' J. CHEM. SOC. C (1969), (17), 2305-10,
- D7: DATABASE WPI Section Ch, Week 197740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B01, AN 1977-71827Y, JP 52 102441 A (LION DENTIFRICE CO LTD), 27. August 1977,
- D8: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 150 (C-422), 15. Mai 1987 (1987-05-15) & JP 61 286308 A (KANEBO LTD), 16. Dezember 1986.

Der vorliegende Antrag beschreibt Sterolphosphate, welche aufgrund ihrer inhibitorischen Eigenschaften auf esterolytisch wirkende Enzyme deodorierende Wirkungen haben sollen.

1.) Der Inhalt der Ansprüche 1-9 ist nicht neu (Art. 33(2) PCT), da der Stand der Technik derartige Sterolphosphate, Verfahren zu ihrer Herstellung und entsprechende kosmetische Anwendungen bereits offenbart:

D1: Seite 2, Zeile 36-58 (cholesterol, dihydrocholesterol, lanosterol etc.) und Seite 3, Zeile 13-15 (Sterolphosphate),

D2: Seite 5, Zeile 38-68 (cholesterol, stigmasterol etc.) und Seite 6, Zeile 9-11 (Veresterungsprodukte mit Phosphorsäure),

D4: Seite 7, Beispiel 2 (Cholesterinphosphat),

D8: Abstract: cholesterol phosphoric ester.

Es wird darauf hingewiesen, dass die in den Dokumenten D1,D2,D4 und D8 aufgezeigten Substanzen gleichfalls einer kosmetischen Anwendung zugedacht sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Desweiteren enthalten die folgenden Dokumente Substanzen, welche als neuheitsschädlich angesehen werden:

D5: Table 1, N°1-6.

D6: Page 2309, 1st column (cholesteryl dihydrogen phosphate, cholestanyl dihydrogen phosphate).

2.) Den Ansprüchen 1-9 liegt aus folgenden Gründen keine erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT) zugrunde:

Zum einen werden Sterolphosphate mit Doppelbindungen in 5,6 <u>und</u> 8,9 Position (Anspruch 1) beansprucht und andererseits Sterolphosphate mit nur einer Doppelbindung in Ring B des Sterols (Anspruch 2, z. Bsp. Cholesterin bzw. Lanosterin). Darüberhinaus schliesst die Beschreibung (Seite 2, 3. Abschnitt) auch gesättigte, teilgesättigte bzw. Verbindungen mit variierter Doppelbindungs-Positionierung in Ring B des Sterols mit ein, welche nach Ansicht der Antragstellerin durch den Begriff "Härtungsprodukt" als in Anspruch 1 inkorporiert angesehen werden müssten. (vergl. Sektion VIII).

Die Beschreibung zeigt lediglich Ausführungsbeispiele für einen Teil der unter Anspruch 2 benannten Sterolphosphate auf (für Verbindungen gemäss Formel (I) aus Anspruch 1 werden keine Beispiele aufgeführt). Es wird nicht ersichtlich, ob diese Verbindungen (I) der gestellten Aufgabe gerecht werden und welche Vorteile zu verzeichnen sind. Es wird daher darauf hingewiesen, dass auch bei Beschränkung auf diese (neuen) Verbindungen keine erfinderische Tätigkeit zuerkannt werden kann.

#### Zu Sektion VIII

- Es wird darauf hingewiesen, dass der Terminus "Härtungsprodukt" (Anspruch 1), welcher seine Basis offensichtlich aus dem Bereich der Fettsäuren bezieht keine klare und allgemeingültige Begrifflichkeit darstellt (Art. 6 PCT). Obschon a priori die Richtigkeit dieses Terminus in Zusammenhang mit der vorliegenden steroidalen Struktur angezweifelt werden muss, ist eine Härtung (= Erhöhung des Schmelzpunkts) durch mannigfaltige chemische Operationen möglich und rechtfertigt es nicht Anspruch 2 als abhängig von Anspruch 1 anzusehen.
- Für Verbindungen gemäss Formel (I) enthält die Beschreibung keine Ausführungsbeispiele (Art. 5, Art. 6 PCT). Die Antragstellerin zeigt nicht, wie derartige steroidale Strukturen mit Doppelbindungen in 5,6 und 8,9-Position darstellbar sind.

HIS PAGE BLANK (USPTO)

### TORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) (51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34307 C07J 51/00, A61K 31/575

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

15. Juni 2000 (15.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/09114

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. November 1999

(25.11.99)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

ţ

198 55 956.9

4. Dezember 1998 (04.12.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COG-NIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BIGORRA LLOSAS, Joaquin [ES/ES]; Calassanc Duran 41, Esc. E 4º 1a, E-08203 Sabadell (ES). PI SUBIRANA, Rafael [ES/ES]; Roger de Flor, 10, 8°-2a, E-08400 Granollers (ES).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: STEROL PHOSPHATES USED AS DEODORANT SUBSTANCES

(54) Bezeichnung: STEROLPHOSPHATE ZUR VERWENDUNG ALS DESODORANTIEN

$$\begin{array}{c} R^3 \\ HO - R^1 \\ R^2 \end{array}$$

(57) Abstract

The invention relates to sterol phosphates of formula (I) in which R1, R2 and R4, independent of one another, represent H and/or methyl and R3 represents linear and/or branched alkyl radicals and/or alkenyl radicals with 1 to 15 carbon atoms. The invention also relates to the hardened products of the inventive sterol phosphates. The sterol phosphates are above all suited as deodorant substances.

(57) Zusammenfassung

Vorgeschlagen werden Sterolphosphate der Formel (I), in der R1, R2 und R4 unabhängig voneinander für H und/oder Methyl und R3 für lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Härtungsprodukte. Die Sterolphosphate eignen sich vor allem als Deowirkstoffe.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	Li	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### STEROLPHOSPHATE ZUR VERWENDUNG ALS DESODORANTIEN

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Sterolphosphate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung von Sterolphosphaten zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.

### Stand der Technik

Im Bereich der Körperpflege werden Desodorantien zur Beseitigung störender Körpergerüche eingesetzt. Diese entstehen bei der bakteriellen Zersetzung des an sich geruchlosen Schweißes, insbesondere in den feuchtwarmen Achselhöhlen oder unter ähnlichen, den Mikroorganismen gute Lebensbedingungen bietenden Bedingungen. Körpergerüche können durch geeignete Riechstoffe überdeckt werden. Man kann sie auch bekämpfen, indem man Präparate einsetzt, welche die Schweißabsonderung selbst hemmen oder die Zersetzung des Schweißes inhibieren (sogenannte Antihidrotika, Antiperspirantien oder Antitranspirantien). Typische Beispiele für derartige Substanzen sind Aluminiumverbindungen wie Aluminiumsulfat oder Aluminiumchlorhydrat, Zinksalze und Citronensäureverbindungen. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in Umbach (Hrsg.), "Kosmetik", S.141f., Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.

Aus der täglichen Lebenserfahrung ist jedoch klar, daß das Problem der Geruchsinhibierung, insbesondere bei Hitze oder körperlicher Betätigung keineswegs vollständig gelöst ist. Die Produkte des Marktes vermögen weder die Absonderung von Schweiß noch die Bildung von Gerüchen dauerhaft zu unterbinden. Vielmehr ist die Inhibierung zeitlich begrenzt und auch davon abhängig, in welchem Umfang Schweiß abgesondert wird. Demzufolge besteht ein andauerndes Bedürfnis nach Produkten, die hinsichtlich der Minimierung der Schweißabsonderung und der Verminderung der Geruchsbildung verbessert sind und dabei gleichzeitig noch eine erhöhte hautkosmetische Verträglichkeit, d.h. ein vermindertes Irritationspotential gegenüber besonders empfindlicher Haut aufweisen. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, derartige Produkte zur Verfügung zu stellen.

### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Sterolphosphate der Formel (I),

WO 00/34307 - 2 - PCT/EP99/09114

$$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ HO - P \\ \\ R^4 \end{array}$$

in der R¹, R₂ und R⁴ unabhängig voneinander für H und/oder Methyl und R³ für lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Härtungsprodukte. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Sterolphosphaten der Formel (I), bei dem man die entsprechenden Sterole gegebenenfalls nach vollständiger oder partieller Härtung mit Polyphosphorsäure in unpolaren Lösungsmitteln umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Sterolphosphate die Aktivität esterolytischer Enzyme bereits im unteren ppm-Bereich inhibieren und zudem mit einer Reihe von weiteren Deowirkstoffen eine synergistische desodorierende Wirkung erzielt wird. Die Sterolphosphate wirken selektiv auf Serinesterasen bzw. Serinproteasen ohne das biologische Gleichgewicht der Hautflora zu beeinträchtigen. Gleichzeitig führt der Einsatz der Sterolphosphate zu einer Verbesserung der hautkosmetischen Verträglichkeit der Produkte.

### **Sterolphosphate**

Sterolphosphate werden durch Phosphatierung von Sterinen mit Polyphosphorsäure in einem unpolaren Lösungsmittel, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Octan, Dioxan, Diethylether und Tetrahydrofuran und insbesondere Heptan, bei Temperaturen von 65 bis 95 °C hergestellt. Unter Sterinen, die als Einsatzstoffe zur Herstellung der Sterolphosphaten in Betracht kommen, sind solche Steroide zu verstehen, die nur am C-3 eine Hydroxylgruppe, sonst aber keine funktionellen Gruppen tragen. Es handelt sich also formal um Alkohole, weswegen diese Gruppe von Verbindungen auch gelegentlich als Sterole bezeichnet werden. In der Regel besitzen die Sterine 27 bis 40 Kohlenstoffatome und eine Doppelbindung in 5/6, gegebenenfalls 7/8, 8/9 oder anderen Positionen. Als Ausgangsstoffe kommen jedoch neben diesen ungesättigten Spezies auch die durch vollständige oder partielle Härtung erhältlichen teilgesättigten bzw. gesättigten Verbindungen in Frage. Typische Beispiele für geeignete Sterolphosphate sind solche auf Basis von Zoosterinen wie etwa tierischem Cholesterin, Lanosterinen aus Wollfett, Spongosterinen aus Schwämmen oder Stellasterinen aus Seesternen. Wegen der helleren Farbe der Phosphatierungsprodukte werden

jedoch vorzugsweise Phytosterolphosphate eingesetzt, wie beispielsweise solche auf Basis von Ergosterinen, Campesterinen, Stigmasterinen und Sitosterinen.

### Gewerbliche Anwendbarkeit

Sterolphosphate haben sich für den beschriebenen Anwendungszweck enzyminhibierend erwiesen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Gele oder Lotionen.

Insbesondere können sie zur Herstellung von desodorierenden Zubereitungen verwendet werden, wobei sie alleine oder in Abmischung mit anderen Deowirkstoffen, wie Aluminiumchlorhydraten, weiteren Esteraseinhibitoren und/oder bakteriziden bzw. bakteriostatischen Wirkstoffen eingesetzt werden.

Um die Wirkstoffe auf eine dosierbare, sparsame, bequeme und kosmetisch ansprechende Weise auf die Haut applizieren zu können, werden sie üblicherweise in Rezepturgrundlagen eingearbeitet. Als wichtigste Grundlagen sind zu nennen: Alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Gele, Öle, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate und Puder. So können die erfindungsgemäßen Zubereitungen beispielsweise jeweils bis zu 60 Gew.-% niedere aliphatische Alkohole, vorzugsweise Ethanol sowie organische Säuren wie z.B. Glycolsäure enthalten. Weitere Einsatzstoffe sind Überfettungsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Talkum, Kieselsäure (z.B. als Träger für das Aluminiumchlorhydrat), sowie Parfumöle, etherische Öle, Farbstoffe und – für Sprayanwendungen – Treibgase wie beispielsweise Propan und/oder Butan. Die Mittel kommen vorzugsweise als Roller (Roll-on-Emulsionen), Stifte, Deo- oder Pumpsprays in den Handel.

Die kosmetischen Zubereitungen können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, UV-Lichtschutzfaktoren, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

### Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate,

Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit linearen C6-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C6-C22-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C2-C12-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C6-C22-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C6-C22-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

WO 00/34307 - 5 - PCT/EP99/09114

- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimeratisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole:
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE 1165574 PS und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin;
- (13) Polyalkylenglycole sowie
- (14) Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus **DE 2024051 PS** als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens

eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,Ndimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat. Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perigianzwachse kommen beispielsweise Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide. speziell Kokosfettsäurediethanolamid: Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

WO 00/34307 -7 - PCT/EP99/09114

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide. insbesondere Xanthan-Gum. Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose Hydroxyethylcellulose, und ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere. wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon,

Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinyl-caprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in **Cosm.Toil. 91, 27 (1976).** 

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydriertes Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. – ricinoleat eingesetzt werden.

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

WO 00/34307 -9- PCT/EP99/09114

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP 0818450 A1** beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

### Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der

Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in SÖFW-Journal 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α-Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α-Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die

erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als weitere Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wäßriger Aluminiumchloridlösungen Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluß der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. J.Soc.Cosm.Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl]\*2,5 H<sub>2</sub>O entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J.Pharm.Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie

Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure. Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure Malonsäurediethylester, Hydroxycarbnonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stiftzubereitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidingluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat. Phenylethylacetat, Linalylbenzoat. Benzylformiat. Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, ∞-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die

WO 00/34307 - 13 - PCT/EP99/09114

gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilllat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für **keimhemmende Mittel** sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei etwa 0,1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf den auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Die Sterolphosphate können in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-% – bezogen auf die Endkonzentration – eingesetzt werden.

#### Beispiele

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

200 g Sterins wurden bei 85 bis 90 °C in 400 ml eines unpolaren Lösungsmittel gelöst und anschließend innerhalb von 15 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 75 °C mit 58 g (entsprechend 4,5-facher Überschuß) Polyphosphorsäure versetzt. Danach wurde die Mischung bei 80 °C 3,5 Stunden unter Rüchfluß erhitzt. Nach Abkühlung erfolgte die Filtration und das Waschen der Reaktionsmischung mit 200 ml Isopropylalkohol. Anschließend wurde das Produkt bei 80 °C in Wasser gelöst, etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, abermals filtriert und danach bei niedriger Temperatur im Vakuum getrocknet.

Tabelle 1 liefert eine Zusammenfassung der durchgeführten Beispiele.

Tabelle 1: Beispiele 1 bis 6

Beispiele	Sterin	Lösungsmitteln	Anteile (% der Theorie)		
1	Sojasterin <sup>1)</sup>	n-Heptan	95		
2	Lanosterine	n-Pentan	93		
3	Cholesterine	n-Hexan	92		
4	Campesterine	Diethylether	94		
5	Stigmasterine	1,3 Dioxan	93		
6	Sitosterine	Tetrahydrofuran	94		

<sup>1)</sup> Generol® 122 N (Henkel Corp.)

#### Patentansprüche

#### 1. Sterolphosphate der Formel (I)

$$\begin{array}{c} R^3 \\ HO - P \\ HO \\ R^1 \end{array}$$

in der R<sup>1</sup>, R<sub>2</sub> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für H und/oder Methyl und R<sup>3</sup> für lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Härtungsprodukte.

- 2. Sterolphosphate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von Lanosterin, Cholesterin, Campesterin, Stigmasterin und/oder Sitosterin ableiten.
- 3. Verfahren zur Herstellung von Sterolphosphaten der Formel (I),

$$\begin{array}{c|c}
 & R^3 \\
 & R^4 \\
 &$$

in der R¹, R₂ und R₄ unabhängig voneinander für H und/oder Methyl und R³ für lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen steht, bei dem man die entsprechenden Sterole gegebenenfalls nach vollständiger oder partieller Härtung mit Polyphosphorsäure in unpolaren Lösungsmitteln umsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 65 bis 95 °C durchführt.

5. Verwendung von Sterolphosphaten der Formel (I),

$$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

in der  $R^1$ ,  $R_2$  und  $R_4$  unabhängig voneinander für H und/oder Methyl und  $R^3$  für lineare und/oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen steht, sowie deren Härtungsprodukte zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.

- 6. Verwendung von Sterolphosphaten nach Anspruch 5 zur Herstellung von desodorierenden Zubereitungen.
- 7. Verwendung nach den Ansprüchen 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sterolphosphate zusammen mit weiteren Deowirkstoffen einsetzt.
- 8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sterolphosphate zusammen mit Aluminiumchlorhydrat, Esteraseinhibitoren und/oder bakteriziden bzw. bakteriostatischen Wirkstoffen einsetzt.
- 9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sterolphosphate in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Endkonzentration einsetzt.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07J51/00 A61k A61K31/575 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07J A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category <sup>c</sup> Relevant to claim No. Υ EP 0 838 155 A (BEIERSDORF AG) 1-9 29 April 1998 (1998-04-29) page 3, line 13 - line 15 page 7, line 12 - line 15 Υ DE 196 43 586 A (BEIERSDORF AG) 1-9 23 April 1998 (1998-04-23) page 2, line 34 - line 37 page 6, line 9 - line 11 Y WO 98 17241 A (MAURER KARL HEINZ :BEHLER 1-9 ANSGAR (DE); HENKEL KGAA (DE); TESMANN H) 30 April 1998 (1998-04-30) page 2, paragraph 2 X DE 37 13 492 A (OREAL) 1,2,5-929 October 1987 (1987-10-29) page 5, line 54; example 2 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docucitation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 4 April 2000 17/04/2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Watchorn, P

# INTENATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 99/09114

X RAMIREZ, FAUST steroid phosph metaphosphate" J. ORG. CHEM. XP002134734 Seite 1419, Ve  X CREMLYN, RICHA phosphates and J. CHEM. SOC. XP002134735 page 2309, col page 2309, col	cation,where appropriate, of the relevant passages  O ET AL: "Synthesis of rates via monomeric"  (1983), 48(9), 1417-20,  rbindungen 1 und 5  RD J. W. C. ET AL: "Steroid related compounds"  C (1969), (17), 2305-10,  umn 1, paragraph 3  umn 1, last paragraph  umn 2, paragraph 4	Relevant to claim No.  1,2
X RAMIREZ, FAUST steroid phosph metaphosphate" J. ORG. CHEM. XP002134734 Seite 1419, Ve  X CREMLYN, RICHA phosphates and J. CHEM. SOC. XP002134735 page 2309, colpage 2309	TO ET AL: "Synthesis of lates via monomeric"  (1983), 48(9), 1417-20,  rbindungen 1 und 5  RD J. W. C. ET AL: "Steroid related compounds"  C (1969), (17), 2305-10,  umn 1, paragraph 3  umn 1, last paragraph  umn 2, paragraph 4	1,2
steroid phosph metaphosphate" J. ORG. CHEM. XP002134734 Seite 1419, Ve  X CREMLYN, RICHA phosphates and J. CHEM. SOC. XP002134735 page 2309, col page 2309, col	rates via monomeric (1983), 48(9), 1417-20 ,  rbindungen 1 und 5 RD J. W. C. ET AL: "Steroid related compounds" C (1969), (17), 2305-10 ,  umn 1, paragraph 3 umn 1, last paragraph umn 2, paragraph 4	1,2
phosphates and J. CHEM. SOC. XP002134735 page 2309, col page 2309, col	related compounds" C (1969), (17), 2305-10 , umn 1, paragraph 3 umn 1, last paragraph umn 2, paragraph 4	
1		
Class B01, AN XP002134736	ations Ltd., London, GB; 1977-71827Y A (LION DENTIFRICE CO LTD),	1,2
PATENT ABSTRACT vol. 011, no. 15 May 1987 (19 & JP 61 286308 16 December 198 abstract	150 (C-422), 987-05-15) A (KANEBO LTD),	1,2
	•	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

### INTERNA NAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intel al Application No PCT/EP 99/09114

Patent document cited in search repor	t .	Publication date	F	Patent family member(s)	Publication date
EP 0838155	Α	29-04-1998	DE	19643587 A	23-04-1998
DE 19643586	Α	23-04-1998	NONE		
WO 9817241	Α	30-04-1998	DE AU EP	19642874 C 4944997 A 0930869 A	07-05-1998 15-05-1998 28-07-1999
DE 3713492	Α	29-10-1987	FR AU BE CA CH ES GB IT JP JP JP	2597346 A 590703 B 7186087 A 1005481 A 1304996 A 672073 A 2003051 A 2189457 A,B 1208396 B 1836006 C 5047258 B 63023737 A 8700957 A	23-10-1987 09-11-1989 29-10-1987 10-08-1993 14-07-1992 31-10-1989 01-10-1988 28-10-1987 12-06-1989 11-04-1994 16-07-1993 01-02-1988 16-11-1987
JP 52102441	Α	27-08-1977	NONE		
JP 61286308	Α	16-12-1986	NONE		

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
PK 7 C07J51/00 A61K31/575

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07J A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 838 155 A (BEIERSDORF AG) 29. April 1998 (1998-04-29) Seite 3, Zeile 13 - Zeile 15 Seite 7, Zeile 12 - Zeile 15	1-9
Y	DE 196 43 586 A (BEIERSDORF AG) 23. April 1998 (1998-04-23) Seite 2, Zeile 34 - Zeile 37 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 11	1-9
Y	WO 98 17241 A (MAURER KARL HEINZ ;BEHLER ANSGAR (DE); HENKEL KGAA (DE); TESMANN H) 30. April 1998 (1998-04-30) Seite 2, Absatz 2	1-9
X	DE 37 13 492 A (OREAL) 29. Oktober 1987 (1987-10-29) Seite 5, Zeile 54; Beispiel 2	1,2,5-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X entnehmen

X

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17/04/2000

4. April 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

Tel. (+31-70) 340-3016 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bedlensteter

Watchorn, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

		PCT/EP 9	9/09114
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	RAMIREZ, FAUSTO ET AL: "Synthesis of steroid phosphates via monomeric metaphosphate" J. ORG. CHEM. (1983), 48(9), 1417-20, XP002134734 Seite 1419, Verbindungen 1 und 5		1,2
X	CREMLYN, RICHARD J. W. C. ET AL: "Steroid phosphates and related compounds" J. CHEM. SOC. C (1969), (17), 2305-10, XP002134735 Seite 2309, Spalte 1, Absatz 3 Seite 2309, Spalte 1, letzter Absatz Seite 2309, Spalte 2, Absatz 4		1,2
x	DATABASE WPI Section Ch, Week 197740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B01, AN 1977-71827Y XP002134736 & JP 52 102441 A (LION DENTIFRICE CO LTD), 27. August 1977 (1977-08-27) Zusammenfassung		1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 150 (C-422), 15. Mai 1987 (1987-05-15) & JP 61 286308 A (KANEBO LTD), 16. Dezember 1986 (1986-12-16) Zusammenfassung		1,2
		;	

# INTERNATIONALER REPRESENTATIONALER

Angaben zu Veröffentlichungen, die 25. Selben Patentfamilie gehören

Internation es Aktenzeichen PCT/EP 99/09114

Im Recherchenberich angeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		fitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP 0838155 A		29-04-1998	DE	19643587 A	23-04-1998		
DE 19643586	Α	23-04-1998	KEII	NE			
WO 9817241	A	30-04-1998	DE AU EP	19642874 C 4944997 A 0930869 A	07-05-1998 15-05-1998 28-07-1999		
DE 3713492	A	29-10-1987	FR AU BE CA CH ES GB IT JP JP JP	2597346 A 590703 B 7186087 A 1005481 A 1304996 A 672073 A 2003051 A 2189457 A,B 1208396 B 1836006 C 5047258 B 63023737 A 8700957 A	23-10-1987 09-11-1989 29-10-1987 10-08-1993 14-07-1992 31-10-1989 01-10-1988 28-10-1987 12-06-1989 11-04-1994 16-07-1993 01-02-1988 16-11-1987		
JP 52102441	Α	27-08-1977	KEIN	IE			
JP 61286308	Α	16-12-1986	KEIN	IE			





# **PCT**

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowle Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3434 PCT	Recherchenberk	über die Übermittlung des Internationalen hts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit stehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 99/09114	(Tag/Monat/Jahr) 25/11/1999	04/12/1998
Anmelder		
	. •	
COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ET	AL	
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kople wird dem In Dieser Internationale Recherchenbericht umfa Darüber hinaus liegt ihm Jen	ternationalen Büro übermittelt.  aßt insgesamt 3 Blätter	
Grundlage des Berichts		
a Hinsichtfich der Sprache ist die Inte	rnationale Recherche auf der Grundlage d gereicht wurde, sofern unter diesem Punkt	er internationalen Anmeldung in der Sprache nichts anderes angegeben ist.
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	ne ist auf der Grundlage einer bei der Behö durchgeführt worden.	rde eingereichten Übersetzung der Internationalen
b. Hinsichtlich der in der internationale	on Anmeldung offenbarten Nucleotid- und	/oder Aminosäuresequenz lst die internationale
	Sequenzprotokolis durchgeführt worden, da Idung in Schrifficher Form enthalten ist.	19
	onalen Anmeldung in computerlesbarer Fo	rm eingereicht worden ist.
ا ا	th in schriftlicher Form eingereicht worden i	
	h in computerlesbarer Form eingereicht wo	
Die Eridärung, daß das nac		protokoli nicht über den Offenbarungsgehalt der
Die Eridärung, daß die in $\propto$ wurde vorgelegt.	omputerlesbarer Form erfaßten Information	en dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen,
	ben sich als nicht recherchierbar erwiss	en (siehe Feld I).
3. Mangelnde Einheitlichkeit	t der Erfindung (siehe Feld II).	•
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfi	ndung	
wird der vom Anmelder ein	gereichte Wortlaut genehmigt.	
	Behörde wie folgt festgesetzt:	11
STEROLPHOSPHATE ZUR VEI	RWENDUNG ALS DESODORANTIE	
5. Hinsichtlich der <b>Zusammenfassung</b>		
wurde der Wortlaut nach Re Anmelder kann der Behörd Recherchenberichts eine S	•	der Absendung dieses Internationalen
6. Folgend Abbildung der Zeichnungen	lst mit der Zusammenfassung zu veröffent	Ichen: Abb. Nr
wie vom Anmelder vorgesc		keine der Abb.
	eine Abbildung vorgeschlagen hat.	
well diese Abbildung die Er	findung besser kennzelchnet.	

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

•••	<b>\Lambda</b>	Aktienzeichen 9/09114		
A 10 AAA	CONTANTO		Er 99	/ U3114
IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGS LEGENSTANDES C07J51/00 A61K31/575			
1				
Nach der In	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK		
	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchler IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C07J A61K	xe)		
Recherchie	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	wett diese unter die rec	herchlerten Geblete	fallen
Während de	or Internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank ur	nd evtl. verwendete	Suchbegittle)
			4.5 - 5 - <del>1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - </del>	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHERE UNTERLAGEN			
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komm	enden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Υ	EP 0 838 155 A (BEIERSDORF AG) 29. April 1998 (1998-04-29)			1-9
	Seite 3, Zeile 13 - Zeile 15			
	Seite 7, Zeile 12 - Zeile 15			
Υ	DE 196 43 586 A (BEIERSDORF AG)			1-9
	23. April 1998 (1998-04-23) Seite 2, Zeile 34 - Zeile 37			
]	Seite 6, Zeile 9 - Zeile 11			
Υ	WO 98 17241 A (MAURER KARL HEINZ	:BEHLER		1-9
<b> </b>	ANSGAR (DE); HENKEL KGAA (DE); TE	SMANN H)		
	30. April 1998 (1998-04-30) Seite 2, Absatz 2			
				1 2 5-0
X	DE 37 13 492 A (OREAL) 29. Oktober 1987 (1987-10-29)			1,2,5-9
	Seite 5, Zeile 54; Beispiel 2			
		-/		
	l tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu sehmen		Patentfamilie	
4	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntilchung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	4 I I I	-Eldon academs or	n internationalen Anmeldedatum it worden ist und mit der
aberr "E" älteres	sicht eis besonders bedeutsam anzusenen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Artineigung nicht k Erfindung zugrund Theorie angegebe	omaeri, suriaem ni. ellegenden Prinzipe n ist	r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden
Anme	idedatum veröffentlicht worden ist milichung, die geelgnet ist, einen. Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung vo kann allein aufgrur	n besonderer Bede nd dieser Veröffentil	utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf
scheir	nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung vo	gkeit beruhend betr n besonderer Bede outsdadagber Tätld	utung; die beanspruchte Erfindung
ausge		werden werm die	V <i>eröffentlic</i> hung mit	kelt beruhend betrachtet t einer oder mehreren anderen n Verbindung gebracht wird und
elne E	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Intilchung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung "&" Veröffentlichung, di		n Verbindung gebracht wird und n nahellegend ist n Patentfamilie ist
	eenspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlussee der internationalen Recherche		s Internationalen Re	
	. April 2000	17/04/2	2000	
1 4	. אווו בטטט	1// 04/2		

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentiamt, P.B. 5818 Patentiam 2 NL – 2290 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016

Bevolimächtigter Bedlensteter

Watchorn, P

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationa	les Aldenzeichen
PEP	99/09114

			/ 09114
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGLES ENE UNTERLAGEN	,	
Kategorle®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	RAMIREZ, FAUSTO ET AL: "Synthesis of steroid phosphates via monomeric metaphosphate" J. ORG. CHEM. (1983), 48(9), 1417-20, XP002134734 Seite 1419, Verbindungen 1 und 5		1,2
X	CREMLYN, RICHARD J. W. C. ET AL: "Steroid phosphates and related compounds" J. CHEM. SOC. C (1969), (17), 2305-10, XP002134735 Seite 2309, Spalte 1, Absatz 3 Seite 2309, Spalte 1, letzter Absatz Seite 2309, Spalte 2, Absatz 4		1,2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197740 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class B01, AN 1977-71827Y XP002134736 & JP 52 102441 A (LION DENTIFRICE CO LTD), 27. August 1977 (1977-08-27) Zusammenfassung		1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 150 (C-422), 15. Mai 1987 (1987-05-15) & JP 61 286308 A (KANEBO LTD), 16. Dezember 1986 (1986-12-16) Zusammenfassung		1,2

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ion on patent family members

16-12-1986

EP 99/09114 Patent family **Publication Publication** Patent document cited in search report date member(s) dat 23-04-1998 29-04-1998 DE 19643587 A EP 0838155 Α NONE 23-04-1998 DE 19643586 Α DE 19642874 C 07-05-1998 A 30-04-1998 WO 9817241 AU 4944997 A 15-05-1998 28-07-1999 EP 0930869 A 29-10-1987 FR 2597346 A 23-10-1987 DE 3713492 Α 590703 B 09-11-1989 AU 29-10-1987 AU 7186087 A 10-08-1993 BE 1005481 A 14-07-1992 1304996 A CA 31-10-1989 CH 672073 A 2003051 A 01-10-1988 ES 28-10-1987 GB 2189457 A,B 1208396 B 12-06-1989 IT JP 1836006 C 11-04-1994 5047258 B 16-07-1993 JP 01-02-1988 63023737 A JP 16-11-1987 NL 8700957 A 27-08-1977 NONE JP 52102441 A

NONE

International Application No

JP 61286308

A



### **EUROPEAN PATENT OFFICE**

#### **Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER

: 61286308

PUBLICATION DATE

: 16-12-86

APPLICATION DATE

: 13-06-85

**APPLICATION NUMBER** 

: 60129006

APPLICANT: KANEBO LTD;

INVENTOR: MAENO KIYOSHI;

INT.CL.

: A61K 7/00

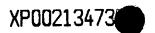
TITLE

: EMULSION TYPE SKIN COSMETIC

ABSTRACT: PURPOSE: The titled cosmetic having improved shelf stability and improved functional characteristics during use free from skin irritation, obtained by blending a salt of cholesterol phosphoric ester and/or a salt of cholestanol phosphoric ester with a higher fatty acid, an oily substance and water.

> CONSTITUTION: A weakly acidic emulsion type skin cosmetic obtained by blending 0.5~20wt% salt of cholesterol phosphoric ester and/or a salt of cholestanol phosphoric ester salt (especially preferably basic amino acid salt) with 0.5~20wt% higher fatty acid such as lauric acid, myristic acid, oleic acid, etc., 5~60wt% olly substance such as liquid paraffin, squalane, etc., and 30-90wt% water as main constituent components. The cosmetic is applied to skin milk, skin cream, foundation cream, massage cream, face cleaning cream, etc.

COPYRIGHT: (C) JPO



AN - 1977-71827Y [40]

**CPY - LIOY** 

DC - B01 D21 E19

FS - CPI

IC - A61K7/16

MC - B01-D02 B12-D07 B12-L03 D08-B08 E01

M5 - [01] S203 S205 S303 S317 S703 S131 S132 S133 S134 S142 S143 S751 S750 S762 U563 U560 M902

- [02] S203 S205 S303 S317 S703 S131 S132 S133 S134 S142 S143 S751 S750 S762 U563 U560 M902

PA - (LIOY) LION DENTIFRICE CO LTD

PN - JP52102441 A 19770827 DW197740 000pp

PR - JP19760016671 19760218

XIC - A61K-007/16

AB - J52102441 New dentifrice compsns. contain 0.001-5.0 w/w% of >=1 cholestane steroid cpd. selected from cholestanol-phosphoric acid ester, and its salts, (e.g. alkali(ne earth)metal or ammonium salt) and epicholestanol-phosphoric acid ester and its salts, and activator with the proportion of cholestane steroid cpd: activator being 1:3-200:1.

- The compsn. prevents oral diseases and alveolar pyorrhea surely. The effective ingredient shows anti-inflammatory activity with minimal harmful after effects and has a pleasant taste. Compsn. is refreshing and has good foaming properties.

IW - DENTIFRICE COMPOSITION CONTAIN CHOLESTANE STEROID COMPOUND ACTIVATE IKW - DENTIFRICE COMPOSITION CONTAIN CHOLESTANE STEROID COMPOUND ACTIVATE

NC - 001

OPD - 1976-02-18

ORD - 1977-08-27

PAW - (LIOY) LION DENTIFRICE CO LTD

TI - Dentifrice compsns. - contg. cholestane steroid cpd. and activator





INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17241 A1 A61K 7/38, 7/32 (43) Internationales 30. April 1998 (30.04.98) Veröffentlichungsdatum: PCT/EP97/05523 (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, (21) Internationales Aktenzeichen: MX, NO, NZ, PL, SI, SK, TR, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Oktober 1997 (08.10.97) MC, NL, PT, SE). (30) Prioritätsdaten: Veröffentlicht 17. Oktober 1996 (17.10.96) DE 196 42 874.2 Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; eintreffen. Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WACHTER, Rolf [DE/DE]; Clausthal-Zellerfelder-Strasse 48, D-40595 Düsseldorf (DE). TESMANN, Holger [DE/DE]; Unter den Linden 23, D-41363 Jüchen (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). MAURER, Karl-Heinz [DE/DE]; Dechenstrasse 5, D-40699 Erkrath (DE). (54) Title: DEODORIZING PREPARATIONS (54) Bezeichnung: DESODORIERENDE ZUBEREITUNGEN (57) Abstract The invention relates to novel decodorizing preparations with increased synergetic performance containing (a) sterol sulfate, (b1) alumnum effortive relative substances. (57) Zusammenfassung Es werden neue desodorierende Zubereitungen mit synergistischer Leistungsverstärkung vorgeschlagen, enthaltend (a) Sterolsulfate, (b1) Aluminiumchlorhydrat, (b2) Esteraseinhibitoren und/oder (b3) bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AΤ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	II.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada ·	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	ΚZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	rc	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### Desodorierende Zubereitungen

#### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft desodorierende Zubereitungen mit einem Gehalt an Sterolsulfaten, Aluminiumchlorhydrat, Esteraseinhibitoren und bakteriziden/bakteriostatischen Wirkstoffen sowie die Verwendung von Sterolsulfaten zur Herstellung von desodorierenden Zubereitungen

#### Stand der Technik

Im Bereich der Körperpflege werden Desodorantien zur Beseitigung störender Körpergerüche eingesetzt. Diese entstehen bei der bakteriellen Zersetzung des an sich geruchlosen Schweißes, insbesondere in den feuchtwarmen Achselhöhlen oder unter ähnlichen, den Mikroorganismen gute Lebensbedingungen bietenden Bedingungen. Körpergerüche können durch geeignete Riechstoffe überdeckt werden. Man kann sie auch bekämpfen, indem man Präparate einsetzt, die die Schweißabsonderung selbst hemmen oder die Zersetzung des Schweißes inhibieren (sogenannte Antihidrotika, Antiperspirantien oder Antitranspirantien). Typische Beispiele für derartige Substanzen sind Aluminiumverbindungen wie Aluminiumsulfat oder Aluminiumchlorhydrat, Zinksalze und Citronensäureverbindungen. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in Umbach (Hrsg.), "Kosmetik", S.141f., Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.

Aus der täglichen Lebenserfahrung ist jedoch klar, daß das Problem der Geruchsinhibierung, insbesondere bei Hitze oder körperlicher Betätigung keineswegs vollständig gelöst ist. Die Produkte des Marktes vermögen weder die Absonderung von Schweiß noch die Bildung von Gerüchen dauerhaft zu unterbinden. Vielmehr ist die Inhibierung zeitlich begrenzt und auch davon abhängig, in welchem Umfang Schweiß abgesondert wird. Demzufolge besteht ein andauerndes Bedürfnis nach Produkten, die hinsichtlich der Minimierung der Schweißabsonderung und der Verminderung der Geruchsbildung verbessert sind und dabei gleichzeitig noch eine erhöhte hautkosmetische Verträglichkeit, d.h. ein vermindertes Irritationspotential gegenüber besonders empfindlicher Haut aufweisen. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, derartige Produkte zur Verfügung zu stellen. WO 98/17241 PCT/EP97/05523

#### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind desodorierende Zubereitungen, enthaltend

- (a) Sterolsulfate,
- (b1) Aluminiumchlorhydrat,
- (b2) Esteraseinhibitoren und/oder
- (b3) bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe.

Die Verwendung von Aluminiumchlorhydraten, Esteraseinhibitoren (z.B. Triethylcitrat) und bakteriziden Wirkstoffen (z.B. Chitosan) zur Herstellung von desodorierenden und/oder schweißhemmenden Zusammensetzungen ist aus dem Stand der Technik bekannt. Überraschenderweise wurde gefunden, daß Sterolsulfate die Aktivität esterolytischer Enzyme bereits im unteren ppm-Bereich inhibieren und zusammen mit den vorgenannten Komponenten eine synergistische desodorierende Wirkung erzielt wird. Die Sterolsulfate wirken selektiv auf Serinesterasen bzw. Serinproteasen ohne das biologische Gleichgewicht der Hautflora zu beeinträchtigen. Gleichzeitig führt der Einsatz der Sterolsulfate zu einer Verbesserung der hautkosmetischen Verträglichkeit der Produkte.

#### Sterolsulfate

Sterolsulfate stellen bekannte Stoffe dar, die beispielsweise durch Sulfatierung von Sterinen mit einem Komplex aus Schwefeltrioxid und Pyridin in Benzol hergestellt werden können [vgl. J.Am.Chem.Soc. 63, 1259 (1941)]. Unter Sterinen, die als Einsatzstoffe zur Herstellung der Sterolsulfate in Betracht kommen, sind solche Steroide zu verstehen, die nur am C-3 eine Hydroxylgruppe, sonst aber keine funktionellen Gruppen tragen. Es handelt sich also formal um Alkohole, weswegen diese Gruppe von Verbindungen auch gelegentlich als Sterole bezeichnet werden. In der Regel besitzen die Sterine 27 bis 30 Kohlenstoffatome und eine Doppelbindung in 5/6, gegebenenfalls 7/8, 8/9 oder anderen Positionen. Als Ausgangsstoffe kommen jedoch neben diesen ungesättigten Spezies auch die durch Härtung erhältlichen gesättigten Verbindungen in Frage. Typische Beispiele für geeignete Sterolsulfate sind solche auf Basis von Zoosterinen wie etwa tierisches Cholesterin, Lanosterinen aus Wollfett, Spongosterinen aus Schwämmen oder Stellasterinen aus Seesternen. Wegen der helleren Farbe der Sulfatierungsprodukte werden jedoch vorzugsweise Phytosterolsulfate eingesetzt, wie beispielsweise solche auf Basis von Ergosterinen, Campesterinen, Stigmasterinen und Sistosterinen.

WO 98/17241 PCT/EP97/05523

#### Aluminiumchlorhydrat

Bei Aluminiumchlorhydaten der Komponente (b1) handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wäßriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über ein Zusammenziehen bzw. Verkleben der Schweißdrüsen durch Eiweißfällung und/oder Feuchtigkeitsentzug [vgl. J.Soc.Cosm.Chem. <u>24</u>, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl]\*2,5 H<sub>2</sub>O entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J. Pharm.Pharmacol. <u>26</u>, 531 (1975)].

#### Esteraseinhibitoren

Beim Vorhandensein von Schweiß im Achselbereich werden durch Bakterien extrazelluläre Enzyme - Esterasen, vorzugsweise Proteasen und/oder Lipasen - gebildet, die im Schweiß enthaltene Ester spalten und dadurch Geruchsstoffe freisetzen. Esteraseinhibitoren der Komponente (b2), vorzugsweise Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düssel-dorf/FRG) inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme durch Acylierung inaktiviert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester.

#### Bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe

Typische Beispiele für geeignete bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe der Komponente (b3) sind insbesondere Chitosan und Phenoxyethanol. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

WO 98/17241 PCT/EP97/05523

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Sterolsulfate haben sich für den beschriebenen Anwendungszweck enzyminhibierend erwiesen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung, alleine oder in Abmischung mit Aluminiumchlorhydraten, weiteren Esteraseinhibitoren und/oder bakteriziden bzw. bakteriostatischen Wirkstoffen, zur Herstellung von desodorierenden Zubereitungen.

Die Zusammensetzungen können in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Komponenten (a) und (b) vorzugsweise in den folgenden Mengen - bezogen auf den Feststoffanteil - enthalten:

- (a) 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% Sterolsulfate,
- (b) 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Aluminiumchlorhydrat,
- (c) 0,01 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Esteraseinhibitoren und
- (d) 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe.

Hierbei besteht die Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Angaben verstehen sich jeweils auf den Aktivsubstanzgehalt der Komponenten.

#### Keimhemmende Mittel

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Zusatzstoffe bekannte keimhemmende Mittel enthalten. Typische Beispiele sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen grampositive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei etwa 0,1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf den auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

#### Hilfs- und Zusatzstoffe

Um die Wirkstoffe auf eine dosierbare, sparsame, bequeme und kosmetisch ansprechende Weise auf die Haut applizieren zu können, werden sie üblicherweise in Rezepturgrundlagen eingearbeitet. Als wichtigste Grundlagen sind zu nennen: Alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen,

Gele, Öle, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate und Puder. So können die erfindungsgemäßen Zubereitungen beispielsweise jeweils bis zu 60 Gew.-% niedere aliphatische Alkohole, vorzugsweise Ethanol sowie organische Säuren wie z.B. Glycolsäure enthalten. Weitere Einsatzstoffe sind Überfettungsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Talkum, Kieselsäure (z.B. als Träger für das Aluminiumchlorhydrat), sowie Parfumöle, etherische Öle, Farbstoffe und - für Sprayanwendungen - Treibgase wie beispielsweise Propan und/oder Butan. Die Mittel kommen vorzugsweise als Roller (Roll-on-Emulsionen), Stifte, Deooder Pumpsprays in den Handel.

#### Beispiele

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel wurde stellvertretend über die Esteraseinhibierung bestimmt. Hierzu wurde nach 15 minütiger Einwirkzeit von 2000 ppm der Testgemische auf die Esterase bei pH = 6 deren Restaktivität parallel zu einer ungehemmten Esterase bestimmt (Standard = 100 %). Die Zusammensetzungen 1 bis 6 sind erfindungsgemäß, die Rezepturen V1 bis V3 dienen zum Vergleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (Mengenangaben als Gew.-%).

<u>Tabelle 1</u> Rezepturen und Esteraseinhibierung

Komponenten	1	2	3	4	5	6	V1	V2	V3
Sterolsulfat-Natriumsalz	4	4	4	4	4	4	-	_	-
Aluminiumchlorhydrat	_	50		50	10	50	50	-	50
Triethylcitrat	-	-	5	6	5	3	-	5	5
Chitosan	-	-	-	-	-	3	-	-	-
Ethanol	20	-	20	20	20	10	20	20	20
Glycolsäure	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	-	-	-
Farnesol	-	_	-		1	-	_	-	
Wasser					ad 100				
Esterase-Aktivität [%]	78	73	75	30	28	27	100	77	75

- 1. Desodorierende Zubereitungen, enthaltend
  - (a) Sterolsulfate,
  - (b1) Aluminiumchlorhydrat,
  - (b2) Esteraseinhibitoren und/oder
  - (b3) bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe.
- 2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Phytosterolsulfate enthalten
- 3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Esteraseinhibitoren Trialkylcitrate enthalten.
- 4. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als bakterizide bzw. bakteriostatische Wirkstoffe Chitosane enthalten.
- 5. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie bezogen auf den Feststoffgehalt -
  - (a) 0,01 bis 5 Gew.-% Sterolsulfate,
  - (b) 1 bis 50 Gew.-% Aluminiumchlorhydrat und
  - (c) 0,01 bis 20 Gew.-% Esteraseinhibitoren

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

6. Verwendung von Sterolsulfaten zur Herstellung von desodorierenden Zubereitungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

A. CLASSII IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/38 A61K7/32		
According to	International Patent Cinesities ion (IPC) or to both patients described	tion and IRC	
	<ul> <li>International Patent Classification (IPC) or to both national classifica</li> <li>SEARCHED</li> </ul>	mon and IPC	
	cumentation searched (classification system followed by classificatio $A61K$	n symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	uch documents are included	d in the fields searched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, se	arch terms used)
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 029 441 A (TOYO AEROSOL INDU March 1980 see claims 1,11,12 see page 1, line 46-53	ISTRY) 19	1,6
X	DE 41 07 712 A (HENKEL) 10 Septem see claim 1 see page 3, line 3-23	ber 1992	1,3,6
X	FR 2 597 367 A (L'OREAL) 23 Octob see claims 1,2,9,11,12 see page 10, line 9 - page 11, li see page 16, line 7-16 		1,2,6
Funth	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family men	nbers are listed in annex.
"A" docume conside "E" earlier d filing de	int defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance locument but published on or after the international ate	or priority date and no cited to understand the invention "X" document of particular cannot be considered	ed after the international filing date of in conflict with the application but the principle or theory underlying the relevance; the claimed invention inovel or cannot be considered to
which is citation "O" docume other no "P" docume	n or orner special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	involve an inventive s "Y" document of particular cannot be considered document is combine	tep when the document is taken alone relevance; the claimed invention to involve an inventive step when the d with one or more other such docution being obvious to a person skilled
Date of the a	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the	nternational search report
24	4 February 1998	02/03/199	8
Name and m	nailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Peeters,	J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members



Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2029441 A	19-03-80	JP 1001514 B JP 1553411 C JP 55029524 A DE 2926095 A FR 2434194 A NL 7905093 A US 4450151 A	11-01-89 04-04-90 01-03-80 06-03-80 21-03-80 25-02-80 22-05-84
DE 4107712 A	10-09-92	WO 9215280 A EP 0575373 A HU 65716 A JP 6505245 T	17-09-92 29-12-93 28-07-94 16-06-94
FR 2597367 A	23-10-87	AU 588688 B AU 7285987 A CA 1295516 A CH 669535 A DE 3713494 A EP 0265467 A WO 8706499 A GB 2198947 A,B JP 63501278 T NL 8720192 T	21-09-89 24-11-87 11-02-92 31-03-89 29-10-87 04-05-88 05-11-87 29-06-88 19-05-88 01-03-88

# INTERNATIONAL SER RECHERCHENBERICHT

er onales Aktenzeichen PCT/EP 97/05523

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 A61K7/38 A61K7/32 ÎPK 6 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A61K Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X GB 2 029 441 A (TOYO AEROSOL INDUSTRY) 1,6 19.März 1980 siehe Ansprüche 1,11,12 siehe Seite 1, Zeile 46-53 X DE 41 07 712 A (HENKEL) 10.September 1992 1,3,6 siehe Anspruch 1 siehe Seite 3, Zeile 3-23 FR 2 597 367 A (L'OREAL) 23.0ktober 1987 X 1,2,6 siehe Ansprüche 1,2,9,11,12 siehe Seite 10, Zeile 9 - Seite 11, Zeile 11 siehe Seite 16, Zeile 7-16 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie entnehmen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach deminternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der 3 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erlindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenherichts 24.Februar 1998 02/03/1998 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Peeters, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, d

selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen P 97/05523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumer	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2029441 A	19-03-80	JP 1001514 B JP 1553411 C JP 55029524 A DE 2926095 A FR 2434194 A NL 7905093 A US 4450151 A	11-01-89 04-04-90 01-03-80 06-03-80 21-03-80 25-02-80 22-05-84
DE 4107712 A	10-09-92	WO 9215280 A EP 0575373 A HU 65716 A JP 6505245 T	17-09-92 29-12-93 28-07-94 16-06-94
FR 2597367 A	23-10-87	AU 588688 B AU 7285987 A CA 1295516 A CH 669535 A DE 3713494 A EP 0265467 A WO 8706499 A GB 2198947 A,B JP 63501278 T NL 8720192 T	21-09-89 24-11-87 11-02-92 31-03-89 29-10-87 04-05-88 05-11-87 29-06-88 19-05-88 01-03-88